

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All			Format
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected Free

1. ☐ 3/5/1

009029460 \*\*Image available\*\*

WPI Acc No: 1992-156820/199219

XRAM Acc No: C92-072373

Antioxidant compsns. esp. for fats and oils - contg.  
phospholipid and/or glyceride has long antioxidative effect and high heat resistance

Patent Assignee: KAO CORP (KAOS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4096992	A	19920330	JP 90215307	A	19900815	199219 B
JP 2905275	B2	19990614	JP 90215307	A	19900815	199929

Priority Applications (No Type Date): JP 90215307 A 19900815

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4096992	A		5		
JP 2905275	B2		7	C09K-015/06	Previous Publ. patent JP 4096992

Abstract (Basic): JP 4096992 A

Compsn. contg. a phospholipid and/or a glyceride and an antioxidant is new. Phospholipid pref. includes a cpd. of formula (I). In (I) A is H or R<sub>2</sub>, each R<sub>1-2</sub> is (un)satd. 8-24C aliphatic acyl, X<sub>1</sub> is H, a phospholipid base residue of choline, ethanolamine, serine, inositol or glycerol, alkali(ne earth) metal, trivalent metal or ammonium, X<sub>2</sub> is H, alkali(ne earth) metal, trivalent metal or ammonium and a ratio of wt. of phospholipid not contg. N in X<sub>1-2</sub>/wt. of phospholipid contg. N in X<sub>1-2</sub> = at least 1.0. Glyceride include those consisting of 8-24C fatty acid residues an contain at least 70 wt. % of an unatd. fatty acid residue(s). Oxidants pref. includes butylhydroxytoluene, butylhydroxyanisol, ascorbic acid, L-proline, L-ascorbic acid esters, tocopherols and extracts from tea, spices and liquorice.

USE/ADVANTAGE - Useful for foods, esp. for oils and fats.

Antioxidant compsns. have high long antioxidative effect and high heat resistance.

Dwg. 0/0

Title Terms: ANTIOXIDANT; COMPOSITION; FAT; OIL; CONTAIN; PHOSPHOLIPID; GLYCERIDE; LONG; ANTIOXIDANT; EFFECT; HIGH; HEAT; RESISTANCE

Derwent Class: D13; D23; E11; E19

International Patent Class (Main): C09K-015/06

International Patent Class (Additional): A23D-009/06; C09K-015/32;

C11B-005/00

File Segment: CPI

Derwent WPI (Dialog® File 352): (c) 2002 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

<input checked="" type="checkbox"/> Select All			Format
<input checked="" type="checkbox"/> Clear Selections	Print/Save Selected	Send Results	Display Selected Free

© 2002 The Dialog Corporation plc

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-96992

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)3月30日

C 09 K 15/06  
C 11 B 15/32  
// A 23 D 5/00  
9/06

C

7043-4H  
7043-4H  
2115-4H  
7823-4B

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 酸化防止剤組成物

⑯ 特 願 平2-215307

⑰ 出 願 平2(1990)8月15日

⑱ 発 明 者 安 川 拓 次 茨城県鹿島郡波崎町土合本町1丁目8762-23 花王社宅1-205

⑲ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

⑳ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨 外3名

明 細 書

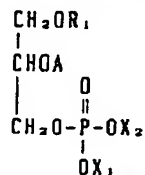
1. 発明の名称

酸化防止剤組成物

2. 特許請求の範囲

1 リン脂質及び／又はジグリセリドに抗酸化剤を含有して成ることを特徴とする酸化防止剤組成物。

2 リン脂質が下記の式〔I〕で表わされるリン脂質である請求項1記載の組成物。



〔I〕

(式中、A は水素又はR<sub>2</sub>、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は炭素数8～24の飽和又は不飽和の脂肪族アシル基であり、X<sub>1</sub>は水素又はコリン、エタノールアミン、セリン、イノシトール及びグリセロールのリン脂質塩基残基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、3価の金属及びアンモニウム群から選ばれる1であり、X<sub>2</sub>は水素、アルカ

リ金属、アルカリ土類金属、3価の金属及びアンモニウム群から選ばれる1であり、X<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>に窒素を含有しないリン脂質の重量がX<sub>1</sub>及びX<sub>2</sub>に窒素を含有するリン脂質の重量に対して重量比1.0以上である。)

3 ジグリセリドが、構成脂肪酸残基の炭素数が8～24であり、不飽和脂肪酸残基の含量が該脂肪酸残基の70重量%以上である請求項1記載の酸化防止剤組成物。

4 請求項1記載の酸化防止剤組成物を含有することを特徴とする食用油脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、酸化防止剤組成物に関し、更に詳しくはリン脂質及び／又はジグリセリド混合物中に抗酸化剤を含有して成る酸化防止剤組成物並びに該酸化防止剤組成物を含有する食用油脂組成物に関する。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする課題〕

現在、食品分野を中心に種々の品質保持剤で

ある添加物が上市され、とりわけ、酸化に伴って生じる品質の劣化を防止する為の酸化防止剤については種々の物質が開発されてきている。

一方、食品は人体内に摂取されるものである故に、安全性の面から対象となる酸化防止剤が限定される。例えば、トコフェロールの他、茶、スパイス、甘草等の天然物抽出物等が好適な酸化防止剤として広範に利用されている。

しかしながら、現在入手が可能である前記した天然物起源である酸化防止剤の特に高温条件下での効果は、未だ十分なものではなく、さらに効果の高い酸化防止剤が望まれている。

本発明者らは、かかる現状に鑑み、鋭意研究した結果、リン脂質及び／又はジグリセリド混合物に抗酸化剤を含有してなる組成物が、さらに好ましくは、特定のリン脂質及び／又は特定の脂肪酸残基を有するジグリセリド混合物に抗酸化剤を含有してなる組成物が酸化防止効果に優れていることを見出し本発明を完成するに至った。

ン、イノシトール及びグリセロールのリン脂質塩基残基、アルカリ金属、アルカリ土類金属、3価の金属及びアンモニウムの群から選ばれる1であり、 $X_2$ は水素、アルカリ金属、アルカリ土類金属、3価の金属及びアンモニウムの群から選ばれる1であり、 $X_1$ 及び $X_2$ に窒素を含有しないリン脂質の重量が $X_1$ 及び $X_2$ に窒素を含有するリン脂質の重量に対して重量比1.0以上である。) )

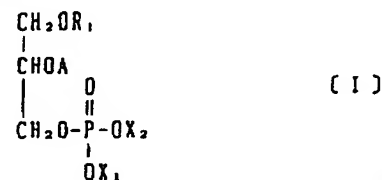
これらのリン脂質化合物は、大豆或いは卵黄等から得られるレシチン及び／又はそれらを加水分解、水素添加、エステル交換、溶剤分画、精製処理、酵素処理したレシチン等の中から任意に選択できる。とりわけ、式〔1〕で表わされるリン脂質化合物は、大豆レシチン、卵黄レシチン等の天然レシチンを原料として酵素処理(ホスホオリパーゼD、ホスホオリパーゼA)、分画処理等によりリン脂質中のPC、PE含有量を低減し、ホスファチジン酸(PA)、リゾホスファチジン酸(LPA)、ホスファチジル

即ち、本発明は、リン脂質及び／又はジグリセリド混合物に抗酸化剤を含有して成る酸化防止剤組成物を提供するものである。

さらに、本発明は、上記酸化防止剤組成物を含有する耐酸化性及び耐高温性に優れている食用油脂組成物を提供するものである。

以下、本発明について詳述する。

まず、本発明に係るリン脂質とは、ホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、ホスファチジルイノシトール、ホスファチジン酸等又はこれらの混合物であるが、好ましくは、下記の式〔1〕で示されるリン脂質化合物である。



(式中、A は水素又は $R_2$ 、 $R_1$ 及び $R_2$ は炭素数8～24の飽和又は不飽和の脂肪族アシル基であり、 $X_1$ は水素又はコリン、エタノールアミン、セリ

グリセロール(PG)、ホスファチジルイノシトール(PI)含有量を特定量以上に増加させることにより得ることができる。

更には、合成系のリン脂質として、モノグリセリドやジグリセリドのリン酸化によって得られるリン酸エステルも利用することが可能である。

つぎに、本発明に用いるジグリセリド混合物は次の通りである。即ち、構成脂肪酸残基の炭素数が8～24であり、不飽和脂肪酸残基の含量が該脂肪酸残基の70重量%以上であるジグリセリド混合物が好適である。

本発明による不飽和度が高いジグリセリド混合物は、不飽和脂肪酸残基のレベルが高い油脂、例えば、サフラワー油、オリーブ油、綿実油、菜種油、コーン油、大豆油、パーム油、ひまわり油、ごま油、更にラード、牛脂、魚油、乳脂、あるいはそれらの分別油、ランダム化油、硬化油、エステル交換油から選ばれた1種または2種以上の油脂と、グリセリンの混合物をエステ

ル交換反応するか、又はこれら油脂本来の不飽和脂肪酸レベルの高い脂肪酸とグリセリンをエステル化反応して得られる。

グリセリド混合物中のジグリセリド含量を高くする別の方法として、例えば天然食用油脂の分別油の利用があげられる。この方法は前述の天然油脂の内、比較的飽和脂肪酸含有量の高い油脂に好適で、分別により低融点画分を分取することにより、該油脂中のジグリセリド含量を増大させ、本発明に用いるジグリセリド混合物を好適に得ることが可能になる。

本発明で用いるリン脂質の添加量は、0.01～30重量%（好ましくは0.1～5重量%）であり、また、ジグリセリド混合物の添加量は0.1～50重量%（好ましくは5～50重量%）である。

ジグリセリド混合物を、本発明の酸化防止剤組成物を含有する食用油脂組成物に添加する場合、その添加量は5～50重量%（好ましくは10～50重量%）である。

さらに、本発明で使用でき、また工業的に入

手できる抗酸化剤としては、従来食品の酸化防止剤として提案されているBHT（ブチルヒドロキシトルエン）、BHA（ブチルヒドロキシアニソール）、アスコルビン酸、トコフェロール、L-アスコリン、L-アスコルビン酸エステルその他、スパイス、茶、甘草等の天然物からの抽出物、或いはこれらの1種又は2種以上を含有する酸化防止剤組成物等の公知の酸化防止剤を使用し得るが、特に茶、スパイス、甘草等の天然物から抽出された抗酸化剤、或いはこれらとトコフェロール等とを併用したものが好ましい。

これら抗酸化剤の添加量は1～10,000ppmが好ましい。本発明による酸化防止剤組成物を構成するリン脂質及び／又はジグリセリド混合物並びに抗酸化剤の添加量とは、該酸化防止剤組成物を配合すべき対象となる工業製品に対する重量%である。

本発明に用いる油脂は、天然由来の油脂、例えばサフラワー油、オリーブ油、綿実油、ナタ

ネ油、コーン油、大豆油、パーム油等の植物油脂、或いはラード、牛脂、魚油、バター脂等の動物油脂あるいはそれらの硬化油、分別油、ランダムエステル交換油から選ばれた1種又は2種以上の油脂である。

本発明による酸化防止剤組成物は、工業分野に広く用いることができるが、とりわけ、食品工業分野での利用が好ましい。食品工業分野の中でも、特に油脂製品に利用することにより、その長期保存、及び高温加熱時の酸化に伴って生じる劣化を極度に抑制でき、さらにかかる耐酸化性に優れた油脂製品を用いて食品素材又は食品を処理することにより、食品の酸化防止を一層効果的に達成できる。

#### 〔実施例〕

以下に実施例、比較例及び参考例をもって本発明の効果をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例及び比較例に限定されるものではない。

尚、上記三例中の%は特記しない限り重量基

準である。

#### 実施例

##### （抗酸化剤の評価実験方法）

##### （1）試料の調製

各種抗酸化剤を、所定の濃度になるように油脂、リン脂質及び／又はジグリセリドから成る混合物に添加し、室温にて攪拌し溶解させ実験に用いた。

##### （2）酸化安定性の評価方法

上記でサンプリングされた試料は、基準油脂試験法（日本油化学協会編）の自動酸化に対する安定性試験（AOM試験）に基づき120℃にて測定した。

##### 参考例1～3

固定化1,3位選択的リパーゼである市販リパーゼ製剤（リパーゼ商品名：「Lipozyme 3A」、ノボインダストリーA.S.社製）を触媒として、下記の第1表に記載の植物油由来脂肪酸860g及びグリセリン140gを40℃で反応させた。リパーゼ製剤を遠別した後、反終品を分子蒸留にかけ、

常法により精製を行って第1表に示すようなジグリセリド混合物1～3を得た。

第1表 ジグリセリド混合物

参考例		1	2	3
油脂起源		ナタネ油	コーン油	大豆油
組成 <sup>4)</sup> (%)	TG <sup>1)</sup>	18	15	63
	DG <sup>2)</sup>	80	70	35
	MG <sup>3)</sup>	2	15	2
不飽和脂肪酸含量 (%)		92.8	85.1	85.9

注)

- 1) TG: トリグリセリド
- 2) DG: ジグリセリド
- 3) MG: モノグリセリド
- 4) 数値 (%) は、ガスクロマトグラフィーによる分析値

油化学, 35(12), P1018 ~ 1024, '86の方法に準じ、PE分子量を728として求めた。

4) PA+LPA含量:

リン脂質混合物中のホスファチジン酸(PA)とリゾホスファチジン酸(LPA)の含有量の和。

油化学, 35(12), P1018 ~ 1024, '86の方法に準じ、PA、LPA分子量を各々704、444として求めた。

5) PA 55.6 %とPLA 1.0 %との混合物。

6) PA 48.6 %とPLA 0.1 %との混合物。

実施例1～4

参考例1～3で得た第1表のジグリセリド混合物に、植物油並びにリン脂質を混合して、第3表に示す組成の食用油を調製した。得られた食用油に第3表に示す抗酸化剤を500ppm配合した。尚、実施例3、4においてトコフェロールと茶抽出物は各々250ppmずつ配合した。得られた食用油につき、前記した抗酸化剤の評価実験方法に従って、基準油脂試験法(日本油化学協

第2表 リン脂質混合物の組成

試料	A	B	C
由来	大豆レシチン		
アセトン不溶分 <sup>1)</sup> (%)	—	96.2	96.8
PC含量 <sup>2)</sup> (%)	0.0	1.1	3.0
PE含量 <sup>3)</sup> (%)	0.1	3.6	12.5
PA+LPA含量 <sup>4)</sup> (%)	98.9	56.6 <sup>5)</sup>	48.7 <sup>6)</sup>

注)

- 1) アセトン不溶分:  
食品添加物公定書に記載されたレシチン分に準ずる。
- 2) PC含量:  
リン脂質混合物中のホスファチジルコリン(PC)含量(重量%)。  
油化学, 35(12), P1018 ~ 1024, '86の方法に準じ、PC分子量を773として求めた。
- 3) PE含量:  
リン脂質混合物中のホスファチジルエタノールアミン(PE)含量(重量%)。

会編) に基いてAOM試験による抗酸化性を評価した。その評価結果を第3表に示す。

比較例1～7

抗酸化剤を配合しない以外は、実施例1～4に従って、第3表に記載の油脂、ジグリセリド及びリン脂質を配合して食用油を調製した。実施例1～4に従って抗酸化性を評価し、その評価結果を第3表に示す。

第 3 表 抗酸化剤組成物含有油脂の抗酸化性

実施例又は比較例	油 脂 <sup>*)</sup>	ジグリセリド <sup>*)</sup>	リン脂質 <sup>*)</sup>	抗酸化剤 <sup>*)</sup>	抗酸化性 : A.O.M	長期安定性 <sup>*)</sup>	備 考
実施例 1	ひまわり油 80%	DG(a) 19%	—	茶 抽 出 物	4.19	○	<sup>*)</sup> 長期安定性: 40℃で3ヶ月放置後の風味 ○…良い ×…悪い  <sup>**)</sup> 抗酸化剤に500ppm配合
2	ナタネ油 80%	—	リン脂質(A) 1%	甘草抽出物	5.19	○	
3	落花生油 80%	DG(b) 19%	リン脂質(C) 1%	トコフェロール-茶抽出物	5.55	○	
4	落花生油 80%	DG(C) 19%	リン脂質(B) 1%	トコフェロール-茶抽出物	5.67	○	
比較例 1	ひまわり油 80%	—	—	茶 抽 出 物	2.37	×	<sup>*)</sup> DG(a): 参考例 1 DG(b): 参考例 2 DG(c): 参考例 3  <sup>**)</sup> リン脂質(A) ~ (C) の組成は表 2 に示した。
2	ひまわり油 80%	DG(a) 19%	—	—	2.51	×	
3	ナタネ油 80%	—	—	甘草抽出物	3.83	×	
4	ナタネ油 80%	—	リン脂質(A) 1%	—	3.88	×	
5	落花生油 80%	—	—	トコフェロール-茶抽出物	3.92	×	
6	落花生油 80%	DG(b) 19%	リン脂質(C) 1%	—	4.11	×	
7	落花生油 80%	DG(C) 19%	リン脂質(B) 1%	—	4.08	×	

〔発明の効果〕

本発明のリン脂質及び／又はジグリセリド混合物に抗酸化剤を含有してなる酸化防止剤組成物を食用油脂に添加した場合、高温加熱時における抗酸化性が顕著に認められ、高温加熱時の酸化による食用油脂の劣化を防止でき、さらに長期安定性にも優れているので、食用油脂の長期保存が可能となる。

出願人代理人 古 谷 馨  
(外 3 名)